

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-317574

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

H05K 1/09
B32B 7/06
B32B 15/08
B32B 31/00
C25D 3/38
// H05K 3/00

(21)Application number : 11-009926

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : KATAOKA TAKU
HIRASAWA YUTAKA
YAMAMOTO TAKUYA
IWAKIRI KENICHIRO
SUGIOKA AKIKO
YOSHIOKA ATSUSHI

(30)Priority

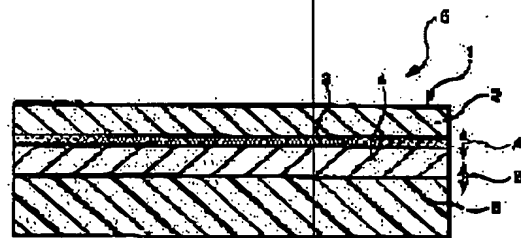
Priority number : 10 20150
98 39960Priority date : 19.01.1998
16.03.1998Priority country : JP
US

(54) COMPOSITE COPPER FOIL, MANUFACTURE THEREOF, COPPER-PLATED LAMINATE AND PRINTED WIRING BOARD PROVIDED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a composite copper foil to be kept excellent in characteristics as a release layer even if the composite copper foil is subjected to a high temperature when a printed wiring board is manufactured by a method wherein the composite copper foil is equipped with an organic release layer interposed between a support metal layer and a very thin copper foil.

SOLUTION: A printed wiring board is composed of a board 6 and a printed wiring pattern formed on the board 6. A support metal 2 is peeled off to expose the very thin copper foil 4 of a copper-plated board, a residual release layer 3 is removed if necessary, and a wiring pattern is formed on the exposed very thin copper foil 4 to form the printed wiring board. A composite copper foil is laminated on the one side of an inner board where a wiring pattern is previously formed to form a copper-plated laminated board, the support metal layer is removed to expose the very thin copper foil, and a wiring pattern is formed to manufacture a multilayer printed wiring board. By this setup, a support is uniform and proper in peeling strength, and a very thin copper foil excellent in handling properties and release properties can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3392068

[Date of registration]

24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-317574

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	A
B 3 2 B 7/06		B 3 2 B 7/06	
15/08		15/08	J
			Q
31/00		31/00	

審査請求 未請求 請求項の数47 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-8928

(22) 出願日 平成11年(1999) 1月18日

(31) 優先権主張番号 0 9 / 0 3 9 9 6 0

(32) 優先日 1998年 8月16日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 特願平10-20150

(32) 優先日 平10(1998) 1月18日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000008183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 片岡 卓

埼玉県上尾市原市1380-1 三井金属社宅
C-205

(72) 発明者 平沢 裕

埼玉県稲川市大字上日出谷923-40

(72) 発明者 山本 拓也

埼玉県上尾市本町4-7-25 グランハイ
ム小川A-205

(74) 代理人 弁護士 鈴木 俊一郎 (外 3 名)

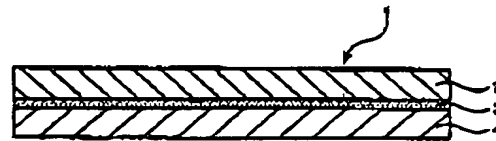
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合鋼箔およびその製造方法並びに該複合鋼箔を用いた鋼張り複合板およびプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 支持体金属層の剥離強度を実用上好ましいレベルに安定させた複合鋼箔を提供すること、また支持体を剥離後、支持体の再利用が可能な複合鋼箔を提供すること及び環境上の問題が生ずることのない複合鋼箔の製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体金属層と極薄鋼箔との間に有機系剥離層を有することを特徴とする複合鋼箔、および支持体金属層に有機系剥離層を形成し、この有機系剥離層の上に極薄鋼箔層を形成する工程を含むことを特徴とする複合鋼箔の製造方法。



附图 6 号

(2)

特開平11-317574

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体金属層と極薄銅箔との間に有機系剥離層を有することを特徴とするプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項2】 前記有機系剥離層が、支持体金属層および極薄銅箔と化学結合可能であり、かつ前記極薄銅箔を前記支持体上に均一に電着し得る有機化合物から形成されており、かつ前記複合銅箔を前記極薄銅箔側から150℃以上の温度で基材に積層した場合、該極薄銅箔からの前記支持体金属層の剥離強度(A)が、前記基材からの該極薄銅箔の剥離強度(B)よりも小さく、これによって積層後の複合銅箔からの前記支持体金属層の剥離が可能であることを特徴とする請求項1記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項3】 前記剥離層が、チッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸からなる群から選択される化合物であることを特徴とする請求項1または2記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項4】 前記剥離層が、チッ素含有化合物であることを特徴とする請求項3記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項5】 前記剥離層が、置換基を有するチッ素含有化合物であることを特徴とする請求項4記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項6】 前記置換基を有するチッ素含有化合物が置換基を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする請求項5記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項7】 前記置換基を有するトリアゾール化合物が、カルボキシベンゾトリアゾール、N,N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリアおよび3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾールからなる群から選択されることを特徴とする請求項6記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項8】 前記剥離層が、イオウ含有化合物であることを特徴とする請求項3記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項9】 前記イオウ含有化合物が、メルカプトベンゾチアゾール、チオシアヌル酸および2-ベンズイミダゾールチオールからなる群から選択されることを特徴とする請求項8記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項10】 前記剥離層が、カルボン酸であることを特徴とする請求項3記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項11】 前記カルボン酸が、モノカルボン酸であることを特徴とする請求項10記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項12】 前記モノカルボン酸が、オレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項11記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

2

【請求項13】 前記剥離強度(A)が、0.005～0.3 kgf/cmの範囲内にあることを特徴とする請求項2～12の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項14】 前記支持体金属層が、銅または銅合金であることを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項15】 前記支持体金属層が、銅被覆アルミニウムであることを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項16】 前記極薄銅箔が、12μm以下の厚さであることを特徴とする請求項1～15の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項17】 前記支持体金属層が、5mm以下の厚さであることを特徴とする請求項1～16の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項18】 前記支持体金属層が、18～70μmの厚さであることを特徴とする請求項17記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項19】 前記極薄銅箔の表面が、前記剥離強度(B)を向上させるために、粗化処理されていることを特徴とする請求項2～18の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項20】 前記極薄銅箔の表面が、酸化を防止するために、防錆処理されていることを特徴とする請求項1～19の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔。

【請求項21】 請求項1～20の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔が絶縁基材に積層されていることを特徴とする銅張り積層板。

【請求項22】 前記銅張り積層板の複合銅箔から前記支持体金属層が剥離されていることを特徴とする請求項21記載の銅張り積層板。

【請求項23】 請求項22に記載の銅張り積層板の極薄銅箔上に配線パターンが形成されたことを特徴とするプリント配線板。

【請求項24】 予め配線パターンが形成された内層板の少なくとも片面に、請求項1～20の何れか1項に記載の複合銅箔を積層して銅張り積層板を形成し、該銅張り積層板から前記支持体金属層を剥離して前記極薄銅箔を露出させ、かつ該極薄銅箔上に配線パターンを形成することにより多層化して製造されることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項25】 請求項23または24に記載のプリント配線板を複数積層して形成されることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項26】 前記支持体金属層に有機系剥離層を均一に形成する工程と、この有機系剥離層の上に極薄銅箔を電着する工程を含むことを特徴とするプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

(3)

特開平11-317574

3

【請求項27】前記有機系剥離層が、前記支持体金属層および極薄銅箔と化学結合可能で、前記極薄銅箔を前記支持体上に均一に電着できる有機化合物から形成されており、かつ前記複合銅箔を前記極薄銅箔側から150℃以上の温度で基材に積層した場合、該極薄銅箔からの前記支持体金属層の剥離強度(A)が、前記基材からの該極薄銅箔の剥離強度(B)よりも小さいことを特徴とする請求項26記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項28】前記有機系剥離層が、前記支持体金属層を前記有機化合物の水溶液に浸漬して、該支持体金属層に結合する該有機化合物の薄層を形成することで得られることを特徴とする請求項26または27記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項29】前記剥離層が、チッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸からなる群から選択される化合物であることを特徴とする請求項26～28の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項30】前記剥離層が、チッ素含有化合物であることを特徴とする請求項29記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項31】前記剥離層が、置換基を有するチッ素含有化合物であることを特徴とする請求項30記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項32】前記置換基を有するチッ素含有化合物が、置換基を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする請求項31記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項33】前記置換基を有するトリアゾール化合物が、カルボキシベンゾトリアゾール、N,N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリアおよび3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾールからなる群から選択されることを特徴とする請求項32記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項34】前記剥離層が、イオウ含有化合物であることを特徴とする請求項29記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項35】前記イオウ含有化合物が、メルカプトベンゾチアゾール、チオシアメル酸および2-ベンズイミダゾールチオールからなる群から選択されることを特徴とする請求項34記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項36】前記剥離層が、カルボン酸であることを特徴とする請求項29記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項37】前記カルボン酸が、モノカルボン酸であることを特徴とする請求項36記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

10

【請求項38】前記モノカルボン酸が、オレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項37記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項39】前記電着で実質的に酸を含まない電解液浴を用いることを特徴とする請求項29～38の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項40】前記電解液浴がシアン化銅またはピロリン酸銅を含むことを特徴とする請求項39に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項41】前記極薄銅箔の厚さが少なくとも0.5μmであることを特徴とする請求項29～40に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項42】前記電着でシアン化銅またはピロリン酸銅を含む一次電解液浴を用いて、前記支持体上に形成された有機系剥離層上に銅を電着させて第一層を形成し、次いで更に硫酸銅および硫酸を含む二次電解液浴を用いて、前記第一層上に銅を電着させて第二層を形成することにより極薄銅箔を形成することを特徴とする請求項40または41に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

20

【請求項43】前記第一層が少なくとも0.5μmの厚さであり、前記第一層および第二層の合計厚さが12μm以下であることを特徴とする請求項42に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項44】前記電着で硫酸銅および硫酸を含む電解液浴を用いることを特徴とする請求項29～38の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

30

【請求項45】前記極薄銅箔の表面を粗化処理する工程を更に含むことを特徴とする請求項29～38の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項46】前記極薄銅箔の表面を防錆処理する工程を更に含むことを特徴とする請求項45の何れか1項に記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【請求項47】前記防錆処理が、亜鉛、クロム酸亜鉛、ニッケル、スズ、コバルトおよびクロムからなる群から選択される少なくとも一種を電着させる工程を含むことを特徴とする請求項46記載のプリント配線基板形成用複合銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプリント配線(回路)基板形成用の極薄銅箔を提供するための複合銅箔及びその製造方法に関し、さらに詳しくは支持体金属層と極薄銅箔間に均一な剥離強度を付与し得る有機系剥離層を備えた複合銅箔及びその製造方法に関する。

50

【0002】

(4)

特開平 11-317574

5

6

【発明の技術的背景】近年になって、電子機器の小型化、高密度化に伴い、使用されるプリント配線板の回路幅、回路間隔は年々細線化しており、それに伴って使用される銅箔の厚みも35ミクロン、18ミクロンから12ミクロンへと薄くなる傾向にある。最近になってその要請はさらに強まり、このような要請を満足させる極薄銅箔の試作がなされているが12ミクロン以下の薄い銅箔は、シワが生じたり、箔が切れたりし易いため、製造および取り扱いが極めて困難である。また、極薄銅箔を多層プリント配線板の外層用として用いた場合には、積層時に内層回路の凹凸により銅箔が変形し、これによって破損あるいはシワが発生するという問題があり、極薄銅箔の取り扱いに伴うこれらの問題点を解決する方法の開発が強く望まれている。

【0003】このような要請に応えるものとして、従来より支持体金属層に極薄銅箔が分離可能に支持された複合銅箔が提案されており、幾つかの支持体金属材料および剥離層材料が例示されている。また、このような複合銅箔を用いたプリント配線基板の製造方法では、18~70ミクロンの金属の支持体に1~12ミクロン程度の銅を電着させて複合銅箔を製造し、この複合銅箔の銅箔面にガラス繊維含浸エポキシ樹脂等のプリプレグを当接し、次いで加熱圧着して密着させた後、支持体を剥離してプリント配線基板を製造している。

【0004】ところで、従来より、銅を電着させるときに銅支持体を用いた場合には、剥離層としてクロムを使用することが提案されている（例えば、特公昭53-18329号公報）。

【0005】またアルミニウム支持体を使用した場合には、例えば：

①Cr、Pb、Ni、Agの硫化物または酸化物から形成された剥離層（例えば、米国特許第3,998,601号公報）；

②亜鉛置換を行った後NiまたはNi合金メッキして形成された剥離層（例えば、米国特許第3,938,548号公報）；

③表面の酸化物を除去した後、再度酸化アルミニウム膜を形成した剥離層（例えば、特公昭80-31815号公報および英国特許第1,458,260号公報）；および

④ケイ素から形成した剥離層（例えば、米国特許第4,957,395号公報）等が提案されている。

【0006】しかし、これらの従来から提案されている支持体付き銅箔（複合銅箔）では、以下のような問題があった。

【0007】1）剥離層を支持体表面の全面に均一に形成することができないため、支持体と極薄銅箔との間の剥離強度が不均一である。したがって、得られた複合銅箔を基材に積層した後に支持体を剥離する際に、極薄銅箔が支持体に、または支持体が極薄銅箔に残留し、所望

の導体回路が得られない。また、剥離強度が弱いと製造時および使用時に極薄銅箔が部分的にあるいは全面が支持体から浮き上がる。

【0008】2）剥離層として酸化物や硫化物、クロム等の無機物を使用すると、支持体剥離後に極薄銅箔表面に無機物が残留する。そのため、回路形成等に使用する際に、残留した無機物を除去する必要があり、追加の工程、例えばソフトエッチングなどが必要で手間がかかる。

【0009】3）剥離層としてクロム等の有害物を使用すると、支持体を剥離した後にその表面にクロムが付着しているため、支持体を再利用できず、スクラップ処分にも難点がある。また、廃液処理にも問題があり、製造上および環境上に問題がある。

【0010】4）剥離層として上記金属または金属酸化物層を有する複合銅箔を基材、例えばエポキシプリプレグに高温で積層した場合、剥離層の金属が支持体および極薄銅箔の両方に拡散されるため、基材から支持体を剥離させることが困難である。

【0011】以上説明したように、従来の複合銅箔は、解決すべき数多くの問題を有しており、工業的に一般化されていないのが現状である。

【0012】本発明は、このような金属及び/又は金属化合物を剥離層として用いた従来の複合銅箔における問題点を種々検討する過程で、複合銅箔の剥離層としては全く新規な有機化合物を検討することで完成されたものである。

【0013】すなわち、本発明者等は金属及び/又は金属化合物が剥離層として用いられた従来の複合銅箔を検討した結果、以上説明したように、剥離層が不均一であるため支持体の剥離強度が不均一となったり、或いは積層時に加熱した場合、剥離層の金属が支持体および極薄銅箔の両方に拡散されるために極薄銅箔からの支持体の剥離強度が強すぎたりし、実用上の問題が発生することを発見した。

【0014】そこで、本発明者等は、プリント配線基板の製造に用いる複合銅箔の剥離層として好適な有機化合物を種々検討し、特定の有機化合物を介在させるとにより前述した問題点を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0015】ところで、米国特許第3,281,339号には、電着により銅箔または銅製シートを製造する際のストリッピング剤としてベンソトリアゾール（BT A）が開示されている。この文献では、BT Aは、回転するドラムカソードのBT A被覆表面に電着した銅製シートを連続的に分離するという回転ドラムカソードを用いた銅製シートの連続的製造を可能とするために主に用いられている。しかしながら、この文献は、プリント配線基板製造用複合銅箔に付いて、およびその剥離層に述べた特性および材料に付いては何ら開示していない。

(5)

特開平11-317574

8

【0016】

【発明の目的】本発明は、上述した従来技術の問題点が解決された複合銅箔およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、このような複合銅箔を用いた銅張り積層板およびプリント配線板を提供することにある。

【0017】

【発明の概要】以上説明したように、本発明は、ある種の有機化合物が、プリント配線基板の製造時に高温に晒された場合でも、複合銅箔の剥離層として好適な上記特性を維持し得るという本発明者等の発見に基づいてなされたものである。

【0018】なお、本明細書では、「剥離強度(A)」とは、基材に積層された極薄銅箔から支持体金属層を剥離するために必要な力を表す。また、「剥離強度(B)」とは、基材に積層された極薄銅箔を、基材から剥離するために必要な力を表す。

【0019】本発明に係る複合銅箔は、支持体金属層と極薄銅箔との間に有機系剥離層を有することを特徴としている。

【0020】本発明に係る複合銅箔では、有機系剥離層は一般的には以下の特徴を有する。

1. 剥離層の形成が容易である。
2. 極薄銅箔および支持体金属層間の剥離強度(A)が均一であり、基材への積層後における極薄銅箔の剥離強度(B)と比較して低い値を示す。
3. 無機材料を用いていないため、極薄銅箔の表面に残存する無機材料を除去するための機械的な研磨工程および洗浄工程を必要としない。したがって、配線パターン形成が加工工程数を削減することで簡単となる。
4. 剥離強度(A)は、小さいものの、複合銅箔の取り扱い時に支持体金属層から極薄銅箔が分離することを防止するには十分である。
5. 複合銅箔は、基材への積層後に十分な剥離強度(B)を有し、極薄銅箔がプリント配線基板への加工時に基材から剥離することはない。
6. 支持体金属層は、高温での積層後においても、極薄銅箔から分離することができる。
7. 支持体金属層に残存する剥離層を除去することが容易であるため、支持体金属層を再利用することが容易である。

【0021】本発明では、複合銅箔を製造するのに有用な有機系化合物は、以下の特性を有することが望ましい。

1. これら有機系化合物は、銅と化学結合を形成し得る。
2. 銅箔を絶縁基材に積層する際に用いられる温度、好ましくは150℃以上、特に175～200℃に晒された場合でも、極薄銅箔から支持体金属層を分離させる能力を維持している。

3. 極薄銅箔および支持体金属層と化学結合を形成し、かつ極薄銅箔からの支持体銅箔の剥離強度(A)が、極薄銅箔の絶縁基材からの剥離強度(B)と比較して低い値である。このような剥離強度(A)により、複合銅箔の取り扱い時および積層時に極薄銅箔が支持体から分離することを防止でき、かつ複合銅箔を積層した後は支持体金属層を取り除くことが可能となる。

4. 支持体金属層上に銅箔を均一に電着することができる。

- 10 【0022】好ましい有機化合物としては、チッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸を例示できる。好ましくは、チッ素含有化合物は、置換基(官能基)を有するチッ素含有化合物、例えば置換基を有するトリアゾール化合物である。置換基を有するトリアゾール化合物の例としては、カルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)、N',N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリア(BTD-U)および3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール(ATA)を挙げることができる。イオウ含有化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、チオシアヌル酸(TCA)および2-ベンズイミダゾールチオール(BIT)を例示できる。カルボン酸は、モノカルボン酸であることが好ましい。モノカルボン酸の例としては、オレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸を例示できる。

【0023】本発明は、上述したような特性を有する有機系剥離層を支持体金属層および極薄銅箔間に設けた複合銅箔を提供する。なお、本発明においては、支持体金属層は、箔であってもよい。

- 30 【0024】また、本発明は、支持体金属層に有機系剥離層を形成する工程、およびこの有機系剥離層の上に電着によって極薄銅箔を形成する工程を含む複合銅箔の製造方法を提供する。

【0025】本発明の銅張り積層板は、本発明に係る複合銅箔と、該複合銅箔が積層された絶縁基材とで形成されている。本発明の銅張り積層板は、基材上の複合銅箔から支持体金属層が剥離されていてもよい。

【0026】本発明に係るプリント配線板は、上記銅張り積層板の複合銅箔から支持体金属層を剥離して極薄銅箔を露出させ、この露出した極薄銅箔上に配線パターンが形成されていることを特徴としている。

【0027】また、本発明は、上述のプリント配線基板を用いた多層プリント配線基板を提供する。

- 40 【0028】すなわち、本発明に係る多層プリント配線基板は、予め配線パターンが形成された内層板の少なくとも片面に、上述の複合銅箔を積層して銅張り積層板を形成し、該銅張り積層板から前記支持体金属層を剥離して前記極薄銅箔を露出させ、かつ該極薄銅箔上に配線パターンを形成し、多層化して製造することができる。このような多層プリント配線基板は、複合積層されていてもよい。
- 50

(6)

特開平11-317574

9

10

【0029】また、本発明に係る多層プリント配線基板は、本発明に係るプリント配線基板を複数積層して製造することも可能である。

【0030】

【発明の具体的な説明】以下、本発明の複合銅箔についてさらに詳細に説明する。

【0031】本発明の複合銅箔は、支持体金属層と極薄銅箔との間に有機系剥離層を有することを特徴としている。

【0032】図1は、本発明に係る複合銅箔の一態様を示す模式的断面図である。図示されるように、本態様の複合銅箔1は、支持体金属層2上に、有機系剥離層3および極薄銅箔4をこの順序で形成して得られる。

【0033】本発明において、有機系剥離層は、上述の特徴を有することが好ましい。このような剥離層は、有機化合物、特にチッ素含有化合物、イオウ含有化合物およびカルボン酸から形成される。

【0034】支持体金属層としては、上記有機系剥離層が銅と化学結合を形成することから、銅または銅合金が好ましく用いられる。本発明で用いられる有機化合物は、銅および銅合金以外の支持体材料、例えば銅メッキを施したアルミニウムに塗布されていてもよい。また、支持体としては、剥離層が、極薄銅箔に対するのと同様に均一な化学結合を形成するかぎり、他の材料を用いることもできる。支持体金属層の厚さは限定されず、厚さ10〜18μmの箔であってもよい。典型的な支持体金属層が比較的に薄いので、これを箔と記すこともあるが、支持体金属層は通常の箔より厚くてもよく、例えば約5mm以下のより厚い支持体シートを用いることもできる。

【0035】支持体金属層は電着銅箔であってもよく、このような電着銅箔は、典型的には、粗面（またはマット面）および平滑面（またはシャイニー面）を有する。極薄銅箔が電着される剥離層は、マット面および光沢面の何れに形成してもよい。光沢面に剥離層を形成し、これに銅を電着して形成した極薄銅箔は、表面粗さが小さくなるため、ファインピッチの配線パターンを形成するのに適している。一方、マット面に剥離層を形成し電着を行うと、形成される極薄銅箔は、その表面粗さが大きくなり、絶縁基材からの接合強度（B）を向上させることができる。

【0036】このような有機系剥離層上に形成される極薄銅箔層の厚さは、通常12ミクロン以下であるが、より薄くてもよく、例えば5〜7μm、またはそれ以下であってもよい。12ミクロンを越える厚さを有する銅箔は、従来の製造方法でも製造でき、かつ支持体金属層なしで取り扱い得る。また極薄銅箔は電着によって支持体金属層上に形成され、回路パターンを形成するのに好適であり、かつ支持体金属層と有機系剥離層と極薄銅箔とを有する複合銅箔では、上述のような適度な剥離強度

（A）および（B）を得られる。

【0037】本発明者等により、ある種のチッ素含有化合物およびイオウ含有化合物、特に複素環式化合物が、有機系剥離層として有用であることが見出された。この種のチッ素含有化合物としては、置換基（官能基）を有するチッ素含有化合物が好ましい。このうち、置換基（官能基）を有するトリアゾール化合物、例えばカルボキシベンゾトリアゾール（CBTA）、N,N'-ビス（ベンゾトリアゾリルメチル）ユリア（BT-D-U）および3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール（ATA）などが特に好ましい。また、この種のイオウ含有化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール（MBT）、チオシアムル酸（TCA）および2-ベンズイミダゾールチオール（BIT）等を例示でき、このうち特にMBTおよびTCAが望ましい。幾つかの類似化合物では、以下の実施例で示されるように、加熱後には支持体銅から極薄銅箔を分離させることができないことが発見された。

【0038】有機系剥離層として有用であることが見出された他の種の化合物は、カルボン酸、例えば高分子量カルボン酸である。このようなカルボン酸のうち、モノカルボン酸、例えば動物または植物脂肪あるいは油脂から誘導される脂肪酸が好ましい。これらは飽和であっても不飽和であってもよい。但し、以下の実施例に示されるように、全てのカルボン酸が有用であるわけではな

い。

【0039】有用であることが発見されたカルボン酸は、脂肪酸（高分子量モノカルボン酸）、とくにオレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸などの不飽和脂肪酸である。支持体銅箔から極薄銅箔を分離させる能力に欠ける他の酸は、以下の実施例に示される。

【0040】本発明の複合銅箔では、絶縁基材に積層した後に極薄銅箔から支持体金属層を剥離できるように、極薄銅箔からの支持体金属層の剥離強度（A）が、JIS-C-8481に準拠して測定した場合、0.005〜0.3kgf/cmであることが望ましく、実用上特に0.005〜0.1kgf/cmであることが好ましい。0.005kgf/cm未満では、剥離強度が弱すぎて製造時や積層時、穴明け加工時に極薄銅箔のふくれや浮き上がり等が生じて好ましくない。また、0.3kgf/cmを超えると支持体剥離の際に米国特許第3,888,022号公報に記載のような特殊な処理が必要となる。

【0041】本発明の複合銅箔では、極薄銅箔からの支持体金属層の剥離強度（A）は、ばらつきが少ないかまたはほとんどない。したがって、剥離強度（A）は、個々の実施例の複合銅箔でその全面に亘って、および全実施例の複合銅箔全体を通じて均一である。

【0042】さらに支持体金属層を剥離した後は、極薄銅箔表面には薄い有機系被膜が付着しているだけであり、この有機系被膜は、希釈酸溶液を用いた酸洗いをうだけで容易に除去することができる。したがって、過

(7)

特開平11-317574

11

酷な酸洗またはソフトエッチング工程が不要である。また、極薄銅箔上に付着した有機系被膜は、防錆効果も有している。さらに、支持体金属層は剥離後に容易に再利用できることから、製造上及び環境上の問題が生ずることがない。

【0043】本発明の複合銅箔の製造方法では、支持体金属層に有機系剥離層を形成し、この有機系剥離層の上に極薄銅箔層を形成している。この際、有機系剥離層の形成に先立ち、支持体金属層の表面の酸化被膜を除去し、均一な剥離強度(A)を得られるようにすることが好ましい。酸化被膜の除去は、例えば、支持体を希硫酸溶液、例えば希硫酸中で洗浄して行うことができる。有機系剥離層は、浸漬法または塗布法、あるいは支持体上に均一な層を形成するいかなる方法で形成してもよい。例えば、浸漬法では、トリアゾール類などの有機化合物からなる水溶液に支持体金属層を浸漬して有機系剥離層を形成する。水溶液の濃度は0.01~10g/L、特に0.1~10g/Lが好ましく、浸漬時間は5~80秒間が好ましい。濃度が高いことや浸漬時間が長いことで形成される剥離層の効果が薄れることはないが、経済性や生産性の観点からは好ましくない。溶液から支持体を取り出した後、過剰な付着物は水で洗浄して、非常に薄い有機系剥離層のみが支持体表面に残るようにすることが好ましい。洗浄後の剥離層の厚さは、通常30~100Å、特に好ましくは30~80Åであると考えられる。この有機系剥離層の厚さは、例えばSIM(走査型イオン顕微鏡)またはTEM(透過型電子顕微鏡)により測定することができる。本発明では、剥離層の厚さはこのような値に限定されないが、これが薄すぎた場合には極薄銅箔が支持体に接着されてしまうであろうし、厚すぎる場合には銅を均一に電着することができなくなる。

【0044】極薄銅箔は、支持体金属上に設けられた有機系剥離層上に電着される。銅を電着する方法としては、例えばピロリン酸銅電着浴、酸性硫酸銅電着浴等を用いる方法などを挙げることができる。どのようなタイプの電着浴を用いた方法でも適用可能であるが、目的に応じて好ましいタイプの電着浴を選択できる。

【0045】例えば、望ましくないピンホール及び/または多孔化を避け、かつより均一な銅の電着をするには、実質的に酸を含まない電解質浴、例えばシアン化銅浴やピロリン酸銅浴を用いて最初の電着を行うことが好ましい。なお、環境、安全面からピロリン酸銅電着が推奨される。また、二段銅電着工程を用いる場合には、ピロリン酸銅浴で0.5~1.0μmまで1次銅電着を行い、その後、2次銅電着として硫酸銅電着浴で所望の極薄銅箔厚さ、例えば12μmまで電着することが好ましい。

【0048】ピロリン酸銅電着の条件は、特に限定されない。しかしながら、ピロリン酸銅電着浴中の銅の濃度範囲は10~50g/L、ピロリン酸カリウムの濃度範

12

囲は100~700g/Lが好ましい。また、電解液のpHは8~12が好ましく、浴温は30~80℃が好ましく、電流密度は1~10A/dm²が好ましい。

【0047】一方、生産性、経済性の面からは、硫酸銅浴を用いた電着が好ましく、硫酸銅浴は、最初にピロリン酸銅浴から銅箔層を電着しなくても有効に用いることができる。酸性硫酸銅メッキの条件は、特に限定されない。しかしながら、硫酸銅メッキ浴中の銅の濃度範囲は30~100g/Lが好ましく、硫酸の濃度範囲は50~200g/Lが好ましい。また、電解液の浴温は30~80℃が好ましく、電流密度は10~100A/dm²が好ましい。

【0048】複合銅箔の極薄銅箔と、複合銅箔が積層される絶縁基材との接着を良くするために、従来公知の方法により極薄銅箔表面に結合促進処理、例えば電着条件を調節して箔の表面に導電性微粒子群を電着させる粗化処理(コブ付処理)を施してもよい。粗化処理の例は、例えば米国特許第3,874,858号公報に開示されている。加えて、極薄銅箔の表面には、極薄銅箔の酸化を防止するために、防錆処理を施し得る。防錆処理は、単独で行っても、粗化処理後に行ってもよい。防錆処理は、一般的には、極薄銅箔の表面に亜鉛、クロム酸亜鉛、ニッケル、スズ、コバルトおよびクロムから選択される一種を電着することで行われる。このような方法の例は、米国特許第3,625,844号公報に開示されている。

【0049】このようにして製造された極薄銅箔、すなわち支持体金属上に有機系剥離層を介して支持された極薄銅箔を絶縁基材に加熱加圧下で積層することにより、複合銅箔と絶縁基材とで形成された銅張り積層板が得られる。

【0050】図2は、本発明に係る銅張り積層板の一般様を示す模式的断面図である。図示されるように、銅張り積層板5は、図1に示されるような複合銅箔1を、複合銅箔1の極薄銅箔4が絶縁基板8に接触するように、この基板8上に積層して製造される。

【0051】典型的には、積層温度は150℃以上、好ましくは175~200℃である。絶縁基材としては、一般に電子機器用途として使用されている樹脂基材であれば特に限定されずに使用できる。例示すると、FR-4基材(ガラス繊維強化エポキシ)、紙-フェノール基材、紙-エポキシ基材などである。この銅張り積層板から支持体金属層を引き剥がすと、極薄銅箔と絶縁基材とで形成された銅張り積層板が得られる。

【0052】ここで、図2を参照して説明すると、複合銅箔1を絶縁基板8に積層した後に支持体金属層2を極薄銅箔4から分離できるように、極薄銅箔4からの支持体金属2の剥離強度(A)(図2中、Aで示す)は、JIS-C-6481に従って測定した場合、基材8からの極薄銅箔4の剥離強度(B)(図2中、Bで示す)よ

(8)

特開平11-317574

13

14

りも小さい。

【0053】この際、極薄銅箔は剥離強度(B)をJIS-C-6481に準じて直接測定するには弱すぎるため、極薄銅箔に例えば合計厚さ18 μ mまで銅を電着して、剥離強度(B)が測定される。

【0054】このような銅張り積層板は、プリント配線基板の製造に好適に用いることができる。

【0055】例えば、本発明に係るプリント配線基板は、銅張り積層板から支持体金属層を剥離して極薄銅箔を露出させ、次いでこの極薄銅箔上に配線パターンを形成して製造することができる。

【0056】図3は、本発明に係るプリント配線基板の好ましい一態様を示す図である。図示されるように、本態様のプリント配線基板7は、基板8と、基板8上に形成されるプリント配線パターン8とからなる。

【0057】本態様のプリント配線基板7は、図2に示される銅張り積層板7の極薄銅箔4を、支持体金属2の剥離により露出させ、必要に応じて残存する剥離層3を除去し、次いで露出した極薄銅箔4上に配線パターン8を形成して製造される。また、このようなプリント配線基板を用いて、容易に多層プリント配線基板を製造することが可能である。

【0058】例えば、本発明に係る多層プリント配線基板は、予め配線パターンが形成された内層板の少なくとも片面に、上記複合銅箔を積層して銅張り積層板を形成し、該銅張り積層板から前記支持体金属層の剥離により前記極薄銅箔を露出させ、かつ該極薄銅箔上に配線パターンを形成し、多層化して製造することができる。

【0059】また、多層プリント配線基板は、複数の本発明に係るプリント配線基板を積層することでも製造することが可能である。

【0060】すなわち、多層プリント配線基板は、本発明に係るプリント配線基板の少なくとも片面に、上述の複合銅箔を積層して銅張り積層板を形成し、該銅張り積層板から前記支持体金属層の剥離により前記極薄銅箔を露出させ、かつ該極薄銅箔上に配線パターンを形成し、多層化して製造することができる。

【0061】図4は、図5に示す多層プリント配線基板を製造するために用いられる銅張り積層板の一態様を示す模式的断面図である。図4に示すように、本態様の銅張り積層板11は、予め配線パターンが形成された内層板12の少なくとも片面に、複合銅箔1を積層して製造される。

【0062】複合銅箔1は、支持体金属2と、該支持体金属2上に形成された剥離層3および極薄銅箔4を有している。内層板12は、基板6'と、この基板6'に形成される配線パターン8'とを備えている。この銅張り積層板11において、複合銅箔1の極薄銅箔4は、基板6を介して内層板11の配線パターン8'と対面している。

【0063】図5は、本発明に係る多層プリント配線基板の一態様を示す模式的断面図であり、このプリント配線基板は図4に示す銅張り積層板11から製造できる。図4および図5を参照して説明すると、多層プリント配線基板13は、銅張り積層板11の支持体金属2を剥離し、必要に応じて残存する剥離層3を除去し、次いで露出された極薄銅箔4上に配線パターン8を形成して製造することができる。

【0064】図4に示される銅張り積層板11において、内層板12は図3に示されるようなプリント配線基板7であってもよい。このような場合には、図5に示される多層積層板13は、2つの本発明に係るプリント配線基板を積層して形成したことになる。

【0065】

【発明の効果】本発明に係る複合銅箔によれば、支持体金属層と極薄銅箔間に特定の有機化合物からなる有機系剥離層を設けたことにより、支持体の剥離強度(A)が均一で、かつ適度となり、取り扱い性および剥離性のよい極薄銅箔が得られる。

【0066】本発明に係る複合銅箔によれば、剥離層に金属を使用していないため、支持体剥離後の極薄銅箔表面には薄い有機系被膜が付着しているだけであり、プリント配線基板を製造するに先立って極薄銅箔を簡単に酸洗するだけでよく、金属または金属酸化物を剥離層に用いた場合のようなソフトエッチング工程等の工程が不要である他、この有機系被膜は防錆効果も有している。また本発明に係る複合銅箔では、剥離層に金属を用いていないため、剥離後の支持体を再利用することが可能であり、廃液処理も容易で環境上の問題が生ずることはない。

【0067】本発明に係る複合銅箔の製造方法によれば、特定の有機化合物を含む溶液に浸漬若しくは特定の有機化合物を含む溶液を塗布するだけで均一な有機系剥離層を非常に簡単に形成できる。

【0068】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

【0069】

【実施例1】支持体金属層として、厚さ35 μ mの電解銅箔を用意した。このような電解銅箔は粗面(マット面)および平滑(光沢)面を有している。その光沢面側に、以下のようにして、有機系剥離層を形成し、次いで1次銅電着、2次銅電着、粗化処理及び防錆処理を行った。

(A)剥離層形成

35 μ mの銅箔を、30℃のカルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)2g/L溶液に30秒間浸漬した後に取り出し、脱イオン水中で水洗いしてCBTAの有機系剥離層を形成した。

【0070】得られた有機系剥離層の厚さをSIM(走査型イオン顕微鏡)で得られた像から測定したところ、6

(9)

特開平11-317574

15

16

0 Aであった。

(B) 1次銅電着

形成された有機系剥離層の表面に、銅17 g/L、ピロリン酸カリウム500 g/Lを含む、pH 8.5のピロリン酸銅電着浴を用いて、浴温50℃、電流密度3 A/dm²で陰極電解し、厚さ1 μmの銅を析出させた。

(C) 2次銅電着

形成された極薄銅箔の表面を水洗し、銅80 g/Lおよび硫酸150 g/Lを含む硫酸銅電着浴を用いて、浴温50℃、電流密度80 A/dm²で陰極電解し、5 μmの銅を析出させ、全体で8 μmの極薄銅箔層とした。

(D) 粗化処理

このように形成された極薄銅箔層の表面に従来公知の方法により、粗化処理を施した。電流密度を上昇させて極薄銅箔表面に導電性銅微粒子群を形成した。

(E) 防錆処理

粗化処理が施された極薄銅箔層の表面に従来公知の電着方法により亜鉛クロメートの防錆処理を施し、複合銅箔を得た。

【0071】このようにして得られた複合銅箔を市販の0.1 mmのFR-4プリブレグ4枚に積層し、175℃、25 kg/cm²の条件で80分加熱加圧により成型して銅張り積層板を得た。この銅張り積層板を用い、支持体金属層として用いられた銅箔を極薄銅箔から引き剥がすときの剥離強度(A)をJIS-C-6481に準拠して測定したところ、0.015 kgf/cmであった。また、剥離強度(A)は試料の全面に亘って適度で均一であり、このため銅張り積層板から支持体銅箔を容易に引き剥がすことができた。

【0072】

【実施例2】実施例1の工程(A)における剥離層形成で、カルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)に代えて、N,N'ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリア(BTD-U)2 g/L溶液を用いて有機系剥離層を形成した以外は、実施例1とまったく同様の操作手順により、複合銅箔を得た。

【0073】このようにして得られた複合銅箔を市販の0.1 mmのFR-4プリブレグ4枚に積層し、140℃、25 kg/cm²の条件で80分加熱、加圧により成型して銅張り積層板を得た。この銅張り積層板を用い、支持体金属層として用いられた銅箔を極薄銅箔から引き剥がすときの剥離強度(A)をJIS-C-6481に準拠して測定したところ、0.025 kgf/cmであった。また、剥離強度(A)は試料の全面に亘って適度で均一であり、このため銅張り積層板から支持体銅箔を容易に引き剥がすことができた。

【0074】

【実施例3】実施例1の工程(A)における剥離層形成で、カルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)に代えて、ベンゾトリアゾール(BTA)2 g/L溶液を用い

て有機被膜剥離層を形成した以外は、実施例1とまったく同様の操作手順により、複合銅箔を得た。

【0075】このようにして得られた複合銅箔を市販の0.1 mmのFR-4プリブレグ4枚に積層し、140℃、25 kg/cm²の条件で80分加熱加圧させて成型して銅張り積層板を得た。この銅張り積層板を用い、支持体金属層として用いられた銅箔を極薄銅箔から引き剥がすときの剥離強度(A)をJIS-C-6481に準拠して測定したところ、0.043 kgf/cmであった。また、剥離強度(A)は試料の全面に亘って適度で均一であり、このため銅張り積層板から支持体銅箔を容易に引き剥がすことができた。さらにこの銅張り積層板を175℃で80分加熱した後、硬化させた。

【0076】

【実施例4】実施例1の工程(A)における剥離層形成で、カルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)に代えてカルボキシベンゾトリアゾール2 g/Lとベンゾトリアゾール(BTA)0.5 g/Lの混合溶液を用いて有機系剥離層を形成した以外は、実施例1とまったく同様の操作手順により、複合銅箔を得た。

【0077】このようにして得られた複合銅箔を市販の0.1 mmのポリイミドプリブレグ2枚に218℃、25 kg/cm²の条件で270分加熱、加圧により成型して銅張り積層板を得た。この銅張り積層板を用い、支持体金属層として用いられた銅箔を極薄銅箔から引き剥がすときの剥離強度(A)をJIS-C-6481に準拠して測定したところ、0.009 kgf/cmであった。また、剥離強度(A)は試料の全面に亘って適度で均一であり、このため銅張り積層板から支持体銅箔を容易に引き剥がすことができた。

【0078】

【実施例5】所定の回路を形成した内層材(銅箔厚さ35ミクロン)の両面に市販の0.18 mmのFR-4プリブレグを介して実施例1で作製した複合銅箔をプレスにより積層した。このときのプレス条件は175℃、25 kg/cm²、80分であった。冷却後、支持体金属層として用いられた銅箔を極薄銅箔から引き剥がすときの剥離強度(A)をJIS-C-6481に準拠して測定したところ、0.015 kgf/cmであり、銅張り積層板から支持体銅箔を容易に引き剥がすことができ、かつ適度な接着力であった。

【0079】

【実施例6】実施例1で作製した銅張り積層板を用いて0.3 mm径のドリル加工を行った後に、過マンガン酸カリウム溶液を用いた従来公知のデスマ処理を行ってエポキシを除去し、次いでパネルメッキ(メッキ厚15 μm)を行った。さらに、線幅/線間=50ミクロン/50ミクロンの回路形成を行い、プリント配線板を得た。このときの回路形成性は良好であった。このプリント配線板2枚を0.18 mmのFR-4プリブレグを介し加熱

(10)

特開平11-317574

17

18

圧縮して積層し、4層の導体層を有する多層プリント配線板を得たところ、問題はなかった。極薄銅箔は破壊したりシワが生じることはなかった。したがって、実施例5、8共に微少な50 μ m回路配線および間隔を有する良好な多層プリント配線板が得られた。

[0080]

【実施例7】実施例1～5で得られた銅張り積層板の極薄銅箔に銅メッキを施し、18ミクロン厚にした。これを基材から引き剥がすときの剥離強度(B)をJIS-C-8481に準拠して測定した。

【0081】極薄銅箔は、剥離強度(B)をJIS-C-8481に準拠して直接測定するには薄すぎるため、このように極薄銅箔に厚さ18 μ mまで追加の電着が施された。

【0082】また、上記銅張り積層板を用いてエッチング法による回路形成を行った。線幅/線間=50ミクロン/50ミクロンとした。これらの得られた結果を表1に示す。

[0083]

[表1]

	剥離強度(B) (kgf/cm)	エッチング性
実施例1	1.3	良好
実施例2	1.2	良好
実施例3	1.3	良好
実施例4	1.0	良好
実施例5	1.3	良好

【0084】上記結果は、電子機器用の銅張り積層板としての性能を十分に満足するものであった。また、微細な回路形成に非常に優れていた。極薄銅箔の剥離強度(B)は、従来の厚さの銅箔と匹敵し、極薄銅箔および支持体金属層間で測定された剥離強度(A)よりも大きいと結論付けることができる。さらに、これら積層体は、50 μ mの配線幅および間隔において断裂および短絡がない非常に優れた配線パターンを提供することができる。

[0085]

【実施例8】支持体金属層として、厚さ35 μ mの電解銅箔を用意した。その光沢面側に、以下のようにして、有機系剥離層を形成し、次いで銅電着を行った。

(A) 剥離層形成

35 μ mの銅箔を、硫酸水溶液(150g/L)中で30分間洗浄し、次いで15分間蒸留水中で洗浄して残留する酸を除去した。次いで、洗浄した銅箔を40℃のカルボキシベンゾトリアソール(CBTA)5g/L溶液に30秒間浸漬した後に取り出し、脱イオン水中で水洗いしてCBTAの有機系剥離層を形成した。

(B) 銅電着

形成された有機系剥離層上に、硫酸銅250g/Lおよび硫酸70g/Lを含む硫酸銅電着浴を用いて、浴温40℃、電流密度5A/dm²で陰極電解し、3 μ mの銅を析出させた。得られた複合銅箔を、加熱前および155℃に15分間加熱した後の両方で、支持体剥離能力に付き以下の方法で評価した。

評価方法

複合銅箔の極薄銅箔にスコッチテープを付着させた。次いで、付着したスコッチテープを複合銅箔から引き剥がし、銅支持体金属層から極薄銅箔がスコッチテープに着いて分離したかどうか(剥離状態が許容可能かどうか)を観察した。

【0086】得られた結果を表2に示す。

[0087]

【実施例9～12および参考例1および2】各実施例9～12、参考例1および2において、有機層を表2に示されるCBTA以外のチッ素含有化合物またはイオウ含有化合物の水溶液(5g/L)で形成した以外は、実施例8と同様にして複合銅箔を製造した。

20 【0088】得られた複合銅箔を、実施例8と同様にして評価した。

【0089】得られた結果を表2に示す。

[0090]

【比較例1～3】各比較例1～3において、有機層を表2に示されるCBTA以外のチッ素含有化合物またはイオウ含有化合物の水溶液(5g/L)で形成した以外は、実施例8と同様にして複合銅箔を製造した。

【0091】得られた複合銅箔を、実施例8と同様にして評価した。

30 【0092】得られた結果を表2に示す。

[0093]

【実施例13～15】各実施例13～15において、有機層を表2に示されるカルボン酸の水溶液(5g/L)で形成した以外は、実施例8と同様にして複合銅箔を製造した。

【0094】得られた複合銅箔を、加熱前および180℃に15分間加熱した後の両方で評価した以外は、実施例8と同様にして評価した。

【0095】得られた結果を表2に示す。

40 【0096】

【比較例4および5】各比較例4～5において、有機層を表2に示されるカルボン酸の水溶液(5g/L)で形成した以外は、実施例8と同様にして複合銅箔を製造した。

【0097】得られた複合銅箔の支持体分離能力を、製造直後および180℃に15分間晒した後の両方で評価した以外は、実施例8と同様にして評価した。

【0098】得られた結果を表2に示す。

[0099]

50 [表2]

(11)

特開平11-317574

19

20

表 2

	化 合 物	分 離 能 力	
		加熱前	155℃後
	チッソ含有及びイオウ含有化合物		
実施例8	CBTA	許容可	許容可
実施例9	BTDA-U	許容可	許容可
実施例10	MBT	許容可	許容可
実施例11	TCA	許容可	許容可
実施例12	ATA	許容可	許容可
参考例1	BTA	許容可	許容不可
参考例2	BIT	許容可	許容不可
比較例1	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール	許容不可	許容不可
比較例2	1H-1,2,4-トリアゾール	許容不可	許容不可
比較例3	N,N'-エチレンチオ尿素	許容不可	許容不可
	酸	加熱前	180℃後
実施例13	オレイン酸	許容可	許容可
実施例14	リノール酸	許容可	許容可
実施例15	リノレン酸	許容可	許容可
比較例4	マロン酸	許容不可	許容不可
比較例5	1,4-ブタンジカルボン酸	許容不可	許容不可

【0100】

【実施例16】支持体金属層として、厚さ35μmの電解銅箔を用意した。そのマット面側に、以下のようにして、有機系剥離層を形成し、次いで銅電着、粗化処理および防錆処理を行った。

(A) 剥離層形成

35μmの銅箔を、硫酸水溶液(150g/L)中で30分間洗浄し、次いで15分間蒸留水中で洗浄して残留する酸を除去した。次いで、洗浄した銅箔を30℃のカルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)2g/L溶液に30秒間浸漬した後に取り出し、脱イオン水中で水洗いしてCBTAの有機系剥離層を形成した。

(B) 銅電着

形成された有機系剥離層上に、硫酸銅250g/Lおよび硫酸70g/Lを含む硫酸銅電着浴を用いて、浴温40℃、電流密度5 A/dm²で陰極電解し、3μmの銅を析出させた。

(C) 粗化処理

このように形成された極薄銅箔層の表面に従来公知の方法により、粗化処理を施した。電流密度を上昇させて極薄銅箔表面に導電性銅微粒子群を形成した。

(D) 防錆処理

粗化処理が施された極薄銅箔層の表面に従来公知の電着

方法により亜鉛クロメートの防錆処理を施し、複合銅箔を得た。

30 【0101】このようにして得られた複合銅箔を市販の0.1mmのFR-4プリプレグに積層し、175℃、25kg/cm²の条件で80分加熱加圧により成型して銅張り積層板を得た。

【0102】この銅張り積層板を用い、支持体金属層として用いられた銅箔を極薄銅箔から引き剥がすときの剥離強度(A)をJIS-C-8481に準拠して測定したところ、0.03kgf/cmであった。このため、銅張り積層板から支持体の銅箔は容易に引き剥がすことができ、かつ適度で均一な接着力であった。

40 【0103】また、支持体金属層を引き剥がした後に、銅張り積層板の極薄銅箔に銅メッキを施し、18ミクロン厚にした。これを基材から引き剥がすときの剥離強度(B)をJIS-C-8481に準拠して測定したところ、1.8kgf/cmであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る複合銅箔の一態様を示す模式的断面図である。

【図2】図2は、本発明に係る複合銅箔の一態様を示す模式的断面図である。

50 【図3】図3は、本発明に係る複合銅箔の一態様を示す

(12)

特開平11-317574

21

22

模式的断面図である。

【図4】図4は、本発明に係る複合銅箔の一態様を示す模式的断面図である。

【図5】図5は、本発明に係る複合銅箔の一態様を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

1・・・複合銅箔

2・・・支持体金属

* 3・・・有機系剥離層

4・・・極薄銅箔

5・・・銅張り積層板

6, 6'・・・基板

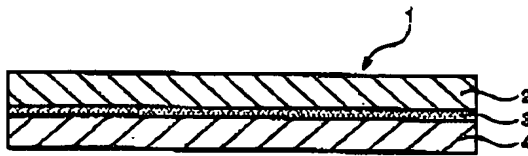
7・・・プリント配線基板

8, 8'・・・配線パターン

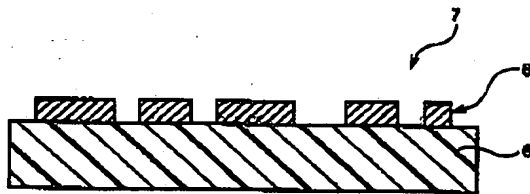
11・・・銅張り積層板

* 13・・・多層プリント配線基板

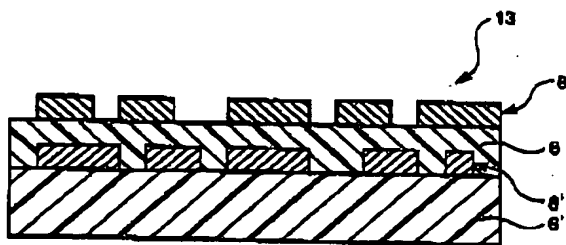
【図1】



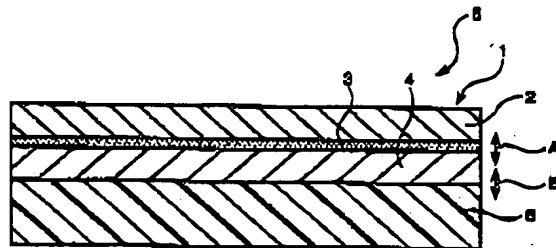
【図3】



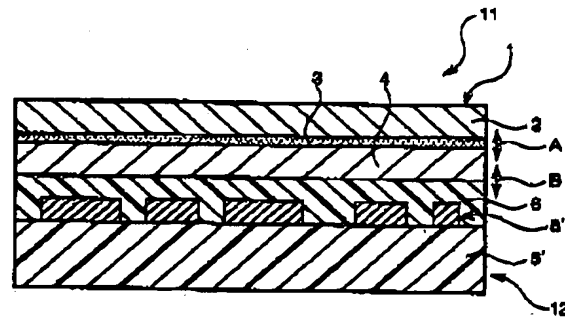
【図5】



【図2】



【図4】



(13)

特開平11-317574

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°] 識別記号
C 2 5 D 3/38 1 0 2
// H 0 5 K 3/00

F I
C 2 5 D 3/38 1 0 2
H 0 5 K 3/00 R

(72)発明者 岩 切 健一郎
埼玉県上尾市原市1419-1 富士見寮
(72)発明者 杉 岡 晶 子
埼玉県与野市鈴谷4-9-24-212

(72)発明者 吉 岡 淳 志
埼玉県上尾市柏座3-1-48 パーク上尾
2-814

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.